Ueber
die Reduktion α,β-ungesättigter Ketone.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN

AM 26. JUNI 1897

VON

Friedrich Hübner
aus Misburg Kr. Hannover.

OPPONENTEN:

Hr. Dr. phil. Sembritzki.
- Dr. phil. Schellhorn.
- Dr. phil. Eschenbach.

BERLIN
DRUCK VON E. EBERING (C. VOGTS BUCHDRUCKEREI)
Linkstrasse 16.

Seiner lieben Mutter

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535723_0248

A. Einleitung.[1]

Die Reduktion chemischer Verbindungen ist ein Mittel, das in ergiebiger Weise von den verschiedenen Forschern zur Aufklärung der Konstitution neuer Körper angewandt wurde.

Bei den Ketonen benutzte es als einer der ersten Fittig,[2] indem er den einfachsten Repräsentanten dieser Körperklasse, das Aceton, der Einwirkung des metallischen Natriums aussetzte und als Reaktionsprodukt einen Körper isolierte, für den zuerst Friedel[3] die Formel vorschlug, die bis heute beibehalten wurde. Es war das Pinakon, und die Reaktion verlief demnach so, dass die Carbonylgruppe unter Aufnahme von 1 Wasserstoffatom sich in die tertiäre Alkoholgruppe verwandelte, während die nunmehr freie vierte Valenz des Carbonylkohlenstoffes zur Verkettung zweier Moleküle verwandt wurde, entsprechend folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3-CO-CH_3 \\ CH_3-CO-CH_3 \end{matrix} + H_2 = \begin{matrix} CH_3-C(OH)-CH_3 \\ | \\ CH_3-C(OH)-CH_3 \end{matrix}$$

Als einige Jahre später Friedel denselben Körper mit Natriumamalgam reduzierte, erhielt er neben dem

1. Vergl. über die Einleitung G. Busse, Inauguraldissertation, Berlin 1896.
2. Liebigs Ann. 110,25.
3. Ann. 124,330.

Pinakon den Isopropylalkohol; hierbei hatte also die Ketongruppe zwei Wasserstoffatome aufgenommen:

$$CH_3-CO-CH_3+H_2=CH_3-CH(OH)-CH_3$$

In ungefähr denselben Bahnen bewegten sich in der folgenden Zeit die Untersuchungen ähnlicher Vorgänge in der aromatischen Reihe. Unter den Arbeiten über dieses Gebiet seien erwähnt die von Emmerling und Engler,[1] Barry[2] und Linnemann.[3]

Thoerner und Zincke[4] reduzierten Benzophenon mit Zink und Salzsäure. Es gelang ihnen dabei, einen neuen Körper zu isolieren, welcher der 1857 von Fittig[5] aufgefundenen Körperklasse der Pinakoline angehörte. Ihr Benzpinakolin besass die Zusammensetzung $C_{26}H_{20}O$, es war entstanden durch Umlagerung des intermediär gebildeten Benzpinakons unter Wasserverlust:

$$\begin{matrix} C_6H_5-C(OH)-C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5-C(OH)-C_6H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5-C-CO-C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} + H_2O$$

Etwas komplizierter gestalteten sich die Verhältnisse bei den Diketonen. Aus dem Benzil z. B. wurden je nach der Art und Zeitdauer der Reduktion sechs verschiedene Körper dargestellt, das Benzoin, Desoxybenzoin, Hydrobenzoin, Benzoinpinakon, Toluylenhydrat und das Desoxybenzoinpinakon.[6]

In ein neues Stadium traten die Untersuchungen, als die ungesättigten Ketone in Angriff genommen wurden, bei denen die Reaktion in sehr verschiedener Weise eingreifen

1. Ber. deutsch. chem. Ges. 4,147.
2. ebenda 6,1006.
3. Ann. 125,229; 133,6.
4. Ber. 11,68.
5. Ann. 114,56.
6. Zinin, Ann. 119,177; Forst u. Zincke, Ber. 8,797; Goldenberg, Ann. 174,332.

konnte. Es lag nämlich erstens die Möglichkeit vor, dass der eintretende Wasserstoff die Carbonylgruppe zur sekundären Alkoholgruppe reduzierte, zweitens, dass er unter Aufhebung der doppelten Bindung an diese herantrat, und endlich, dass beides zu gleicher Zeit geschah.

Der erste Körper, dessen Verhalten daraufhin untersucht wurde, war das Mesityloxyd. Baeyer[1] reduzierte denselben in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam und erhielt als Reaktionsprodukt einen öligen Körper, dem er auf Grund seiner Analysen die Formel $C_{12}H_{22}O$ zuschrieb. Er erklärte den Reduktionsvorgang so, dass aus dem Mesityloxyd zunächst ein Alkohol, der Mesitalkohol, entstehe und darnach aus je zwei Molekülen desselben unter Wasserabspaltung ein Mesitaether. Nach unserer heutigen Ansicht über die Konstitution des Mesityloxyds würde der Vorgang folgendermassen zu formulieren sein:

I. $(CH_3)_2=C=CH-CO-CH_3+H_2=$
$(CH_3)_2=C=CH-CH(OH)-CH_3$

II. $(CH_3)_2=C=CH-CH(OH)-CH_3$
$=$
$(CH_3)_2=C=CH-CH(OH)-CH_3$
$(CH_3)_2=C=CH-CH-CH_2$
$\rangle O \quad +H_2O$
$(CH_3)_2=C=CH-CH-CH_3$

Claisen[2] reduzierte das Mesityloxyd auf dieselbe Weise und erhielt dasselbe Produkt, konnte jedoch aus seinen Analysen nur auf einen Körper von der Zusammensetzung $C_{12}H_{20}O$ schliessen. Er nahm an, dass je zwei Moleküle Mesityloxyd durch die Reduktion ein Atom Sauerstoff verlieren, und nannte dementsprechend seine neue Ver-

1. Ann. 140,299.
2. Ann. 180,7.

bindung Desoxymesityloxyd. Eine Konstitutionsformel gab er derselben nicht.

Gleichzeitig mit dem Mesityloxyd zog derselbe Forscher das Phoron, das nächst höhere Kondensationsprodukt des Acetons, in den Kreis seiner Betrachtungen. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam erhielt er nur harzige Produkte, ebenso wie Baeyer, der dieselben Versuche schon vorher angestellt hatte. Die Behandlung des Phorons mit Zink und Schwefelsäure lieferte ihm jedoch einen wohl charakterisierten festen Körper, dessen Entstehung er ebenso wie die des Desoxymesityloxyds erklärte und den er deshalb Desoxyphoron nannte.

In neuerer Zeit war es zunächst Harries,[1] der wieder ein ungesättigtes Keton, und zwar das Kondensationsprodukt von Salicylaldehyd mit Aceton, das o-Methylcumarketon, der Reduktion mit Natriumamalgam unterwarf. Er isolierte dabei einen um zwei Wasserstoffatome reicheren Körper, den er für den entsprechenden sekundären Alkohol, den o-Methylcumaralkohol, ansprach:

$$(OH)C_6H_4-CH=CH-CO-CH_3+H_2=$$
$$(OH)C_6H_4-CH=CH-CH(OH)-CH_3.$$

Einige Zeit darauf reduzierten Wallach[2] und Tiemann[3] ähnliche Körper, z. B. das Methylheptenon, und gelangten ebenfalls zu den entsprechenden ungesättigten Alkoholen.

Inmitten dieser Untersuchungen, die alle unter dem Gesichtspunkt ausgeführt wurden, dass bei der Reduktion ungesättigter Ketone zunächst die Carbonylgruppe es ist, die verändert wird, während die doppelte Bindung intakt

---

1. Ber. 24,3181.
2. Ann. 275,171.
3. Ber. 26,2721.

bleibt, standen vereinzelt Wahrnehmungen von Schneidewind und von Miller und Rhode. Schneidewind[1] reduzierte das Benzylidenacetophenon mit Zinkstaub und Eisessig und erhielt neben geringen Mengen eines anderen, von ihm nicht untersuchten Körpers als Hauptprodukt das Benzylacetophenon, von dem er durch Darstellung des Oxims zeigte, dass die Ketongruppe unverändert vorhanden war, während die doppelte Bindung unter Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen in die einfache übergegangen war. Folgende Gleichung stellt den Vorgang dar:

$$C_6H_5-CH=CH-CO-C_6H_5+H_2=$$
$$C_6H_5-CH_2-CH_2-CO-C_6H_5.$$

von Miller und Rhode[2] machten bei der Reduktion des Amidobenzylidenacetons die gleiche Beobachtung.

Im Jahre 1895 nahm Harries seine Untersuchungen über das o-Methylcumarketon wieder auf und wiederholte in Gemeinschaft mit G. Busse[3] die Reduktion desselben. Das wohlcharakterisierte Hydrazon des Reaktionsproduktes bewies ihnen, dass in letzterem die Ketongruppe unverändert vorhanden und nicht, wie vorher angenommen, zur sekundären Alkoholgruppe umgewandelt war. Dagegen enthielt der neue Körper keine doppelte Bindung mehr:

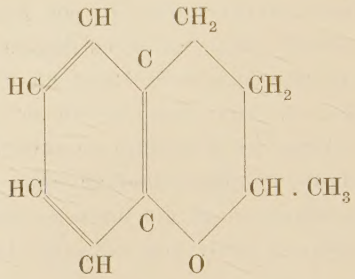
$$(OH)C_6H_4-CH=CH-CO-CH_3+H_2=$$
$$(OH)C_6H_4-CH_2-CH_2-CO-CH_3.$$

Die Reduktion der Carbonylgruppe gelang nur bei Anwendung sehr starker Agentien, wenn nämlich 24 Stunden lang mit Zinkstaub und rauchender Salzsäure gekocht wurde. Es entstand dann sofort das Anhydrid

---

1. Ber. 21,1325.
2. Ber. 23,1886.
3. Ber. 28,501; 29,375.

des Alkohols, das Dihydromethylcumaran, dem folgende Konstitution zuerkannt wurde:



Dieselben Resultate erzielten die genannten Autoren mit dem homologen o-Propylcumarketon, nicht aber mit dem o-Phenylcumarketon, dem Kondensationsprodukt von Salicylaldehyd und Acetophenon. Das letztere lieferte bei der Behandlung mit Natriumamalgam sofort den vollständig hydrierten Alkohol, den Phenyldihydrocumaralkohol, nach der Gleichung:

$$(OH)C_6H_4-CH=CH-CO-C_6H_5+2H_2=$$
$$(OH)C_6H_4-CH_2-CH_2-CH(OH)-C_6H_5.$$

Die Wasserabspaltung erreichten sie bei demselben durch Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure. Die Ursache der Unbeständigkeit der Carbonylgruppe ist in diesem Falle nach der Ansicht der beiden Forscher die benachbarte, acidificierend wirkende Phenylgruppe.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeiten untersuchte Harries zusammen mit G. Eschenbach[1] das Benzylidenaceton. Hierbei trat eine neue, sehr merkwürdige Thatsache zu Tage. Während nämlich ein Teil des Reaktionsproduktes, wie nach der Analogie mit dem Methylcumarketon zu erwarten war, aus dem durch Anlagerung von zwei Atomen Wasserstoff an die doppelte Bindung gebildeten Benzylaceton be-

1. Ber. 29,380 u. 2121.

stand, konnte ein anderer, um etwa 100° höher siedender Körper isoliert werden, der nach der Analyse um 1 Wasserstoff ärmer war, als das Benzylaceton. Die Ergebnisse der Analyse, die unveränderten Ketoneigenschaften, sowie der höhere Siedepunkt führten zu dem Schluss, dass hier ein dimolekularer Körper vorlag, dessen Entstehung folgende Gleichung zu Grunde gelegt wurde:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH=CH-CO-CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad + H_2 = \\ C_6H_5-CH=CH-CO-CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad C_6H_5-CH-CH_2-CO-CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad C_6H_5-CH-CH_2-CO-CH_3 \end{array}$$

Der Körper wurde als 4,5 - Diphenyloktan - 2,7 - dion bezeichnet. Unter der Einwirkung von Natriumäthylat ging er in ein ringförmiges Gebilde über, dessen Konstitution noch nicht mit Sicherheit festgestellt wurde. Nach meinen Untersuchungen muss demselben die zweite damals aufgestellte Formel zukommen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-CH_2 \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\quad \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad > C-CH_3 \\ C_6H_5-CH-C \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad CO\,.\,CH_3. \end{array}$$

Das Diphenyloktandion wurde durch energische Reduktion mit Zink und alkoholischer Salzsäure in einen Kohlenwasserstoff, das Dimethyldiphenylcyclohexamethylen, übergeführt:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-CH_2-CO-CH_3 \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad + 3H_2 = \\ C_6H_5-CH-CH_2-CO-CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad C_6H_5-CH-CH_2-CH-CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad + 2H_2O \\ \qquad\qquad\qquad\qquad C_6H_5-CH-CH_2-CH-CH_3 \end{array}$$

Diese Beobachtungen legten die Vermutung nahe, die bei der Reduktion des Mesityloxyds von Claisen erhaltenen Resultate auf dieselbe Weise zu erklären. Und in der That ist nichts leichter als dies, wenn man annimmt, dass das Mesityloxyd zunächst in das Diketon übergeht, dieses aber sofort in statu nascendi in das cyklische Gebilde verwandelt wird, entsprechend folgenden Gleichungen:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} (CH_3)_2{=}C{=}CH{-}CO{-}CH_3 \\ (CH_3)_2{=}C{=}CH{-}CO{-}CH_3 \end{array} + H_2 = \begin{array}{l} (CH_3)_2{=}C{\cdot}CH_2{\cdot}CO{\cdot}CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ (CH_3)_2{=}C{\cdot}CH_2{\cdot}CO{\cdot}CH_3 \end{array}$$

(nicht existenzfähig)

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} (CH_3)_2{=}C{-}CH_2{-}CO{-}CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ (CH_3)_2{=}C{-}CH_2{-}CO{-}CH_3 \end{array} = \begin{array}{l} (CH_3)_2{=}C{-}CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ (CH_3)_2{=}C{-}C \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} C{-}CH_3 + H_2O \\ \\ CO{-}CH_3 \end{array}$$

In die gleiche Zeit mit den zuletzt genannten Arbeiten fällt eine Beobachtung von Kerp,[1] dass Mesityloxyd unter der Einwirkung von metallischem Natrium in siedender alkoholischer Lösung in das vollständig hydrierte Produkt, das Methylisobutylcarbinol, übergeht:

$$(CH_3)_2{=}C{=}CH{-}CO{-}CH_3 + 2H_2 = (CH_3)_2{=}CH{-}CH_2{-}CH(OH){-}CH_3.$$

Zum Beweis der oben für das Mesityloxyd ausgesprochenen Vermutung und zur Feststellung der Gesetze, die eventuell bei diesen Vorgängen massgebend sind, unter-

1. Ann. 290,132.

nahm ich auf Anregung des Hrn. Priv.-Doc. Dr. C. Harries die Reduktion einiger α, β- ungesättigter Ketone. Als Reduktionsmittel wurde gewöhnlich $2^1/_2{}^0/_0$-iges Natriumamalgam verwandt, und zwar wurde die Lösung durch allmählichen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure immer neutral oder schwach sauer gehalten.

B. Theoretischer Teil.

I. Mesityloxyd.

Die Reduktion des Mesityloxyds lieferte denselben Körper, den schon Claisen und nachher Harries und Eschenbach erhalten haben, und dem nach meinen Beobachtungen in der That die oben in Formel II dargestellte Konstitution zukommt.

Bei der Behandlung dieses Körpers mit Hydroxylamin wurde von mir die interessante Thatsache beobachtet, dass das gewonnene Oxim verschieden war je nach der Art der Gewinnung des Ausgangsketons. Stellte man das letztere aus Mesityloxyd durch Reduktion mit Aluminiumamalgam dar, so war es der von Harries und Eschenbach beschriebene, völlig einheitliche Körper vom Schmelzpunkt 156^0. Wurde dagegen die Reduktion mit Natriumamalgam vollzogen und das so erhaltene Produkt der Oximierung unterworfen, so entstand ein offenbar nicht einheitliches Oxim von derselben analytischen Zusammensetzung, das teilweise schon bei 126^0 schmolz. Eine Zerlegung desselben in seine Bestandteile durch Umkrystallisieren gelang zunächst nicht. Dagegen wurde beobachtet, dass beim Verdunsten der alkoholischen Lösung sich Krystalle von verschiedenem Habitus, nämlich säulenförmige und tafel-

förmige, abschieden. Dieselben wurden mechanisch getrennt und auf ihren Schmelzpunkt untersucht. Beide Arten schmolzen bei $^{156}|_{7}{}^{0}$, verrieb man sie jedoch zusammen, so schmolz das Gemisch bei ca. 126°. Auf Grund dieser Beobachtungen ist anzunehmen, dass bei der Reduktion des Mesityloxyd mit Natriumamalgam ein Produkt entsteht, das durch Behandlung mit Hydroxylamin zwei isomere Oxime liefert. Welcher Art diese Isomerie ist, wurde nicht näher untersucht. Dass wirklich Isomerie und nicht etwa Dimorphismus vorliegt, folgt aus der Verschiedenheit der Chlorhydrate beider Oxime.

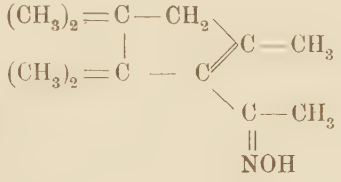
Für die weiteren Versuche wurde das einheitliche Oxim des aus dem Mesityloxyd durch Aluminiumamalgam gewonnenen Produktes verwandt.

Die Oximierung ging in beiden Fällen nur sehr schwer von statten. Denn obgleich ich auf Grund der Analyse anzunehmen geneigt bin, dass das als Ausgangsmaterial benutzte Produkt zum weitaus grössten Teil aus dem Keton $C_{12}H_{20}O$ bestand, wurde doch selbst beim 24stündigen Erhitzen der alkoholischen Lösung im Einschlussrohr auf 100° im besten Falle eine Ausbeute von 30% Oxim erzielt; meistens war sie jedoch nicht unwesentlich schlechter. Indessen steht diese letztere Beobachtung im Einklang mit Wahrnehmungen, die Feith und Davies[1] und später F. Baum[2] veröffentlicht haben. Erstere fanden, dass das Acetomesitylen und ähnlich konstituierte Ketone beim Behandeln mit Hydroxylamin überhaupt kein Oxim liefern. Baum dehnte diese Untersuchungen auf eine ganze Reihe von anderen Ketonen ähnlicher Konstitution aus und kam zu denselben Resultaten. Daraus schlossen die genannten Forscher, dass in der Orthostellung zur Ketongruppe

1. Ber. 24,3546.
2. ebenda 28,3207.

stehende Alkylgruppen die Oximbildung erschweren oder ganz verhindern. Wenn dieselben nun auch diese Beobachtung nur bei Benzolderivaten gemacht haben, so liegt doch die Vermutung nahe, dass hydrierte Ringsysteme von der Art des in Rede stehenden Ketons sich ähnlich verhalten.

Nach der Analyse enthält das Oxim, das als 2-Methyl 4-dimetyl-5-dimetyl-Δ 1 - cyclopentenaethanonoxim zu bezeichnen und folgendermassen zu formulieren ist:



ein Molekül Wasser, das durch Erhitzen auf 105° nicht zu entfernen ist. Ob dasselbe als Krystallwasser fungiert oder chemisch gebunden an der doppelten Bindung sitzt, muss dahingestellt bleiben. Für die letztere Annahme spricht der Umstand, dass der Körper Brom nicht entfärbt und das salzsaure Salz desselben ebenfalls ein Molekül Wasser enthält, dagegen der Umstand, dass seine Abbauprodukte an der doppelten Bindung die Elemente des Wassers nicht enthalten.

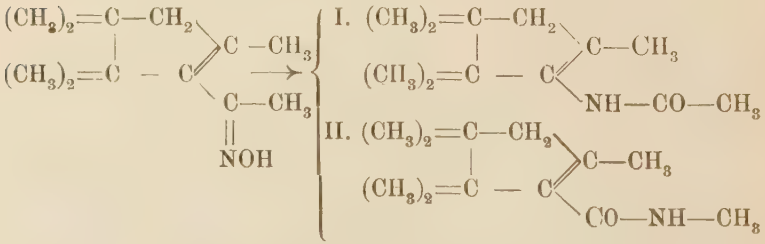
Das Pentamethylcyclopentenaethanonoxim wurde nun zur Regenerierung des Ausgangsketons mit Säuren gekocht; als Reaktionsprodukte traten auf ein neutrales, in Säuren unlösliches und ein basisches, in der Säure gelöst enthaltenes Oel. Das letztere lieferte ein schönes Pikrat, ebenso ein wohl charakterisiertes Jodhydrat. Auf Grund der Analysen muss dem Körper dieselbe empirische Formel zuerteilt werden, wie sie das Oxim besitzt, ohne das eine Molekül Wasser, also $C_{12}H_{21}NO$.

Nun hat Beckmann[1] und nach ihm haben andere[2] bei verschiedenen Ketoximen beobachtet, dass dieselben unter dem Einfluss von Säuren eine Atomverschiebung erleiden und in Säureamide übergehen. Beim Tolylphenylketoxim ist dieser Uebergang z. B. durch folgende Formeln versinnbildlicht:

$$CH_3—C_6H_4—\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}—C_6H_5 \text{ entw.} \longrightarrow C_6H_5—CO—NH—C_6H_4—CH_3$$

$$\text{oder} \longrightarrow C_6H_5—NH—CO—C_6H_4—CH_3$$

Lässt man das Pentamethylcyclopentenaethanonoxim eine der Beckmannschen entsprechende Atomverschiebung erleiden, so entsteht daraus entweder das Pentamethylcyclopentenaminderivat der Essigsäure oder das Methylaminderivat der Pentamethylcyclopentencarbonsäure:



Die Base von der Formel I muss durch Verseifung Essigsäure, die von der Formel II Pentamethylcyclopentencarbonsäure liefern. Bei der in Frage stehenden Base war ersteres der Fall, also kommt ihr die Formel I zu.

Einen Körper von der Formel II glaube ich ebenfalls beobachtet zu haben, und zwar als Begleiter des Oxims $C_{12}H_{21}NO$, H_2O bei der Entstehung des letzteren.

1. Vergl. Beckmann, Ber. 19,988; 20,1507,2580. Beckmann und Mehrländer, Ann. 289,380.

2. Vergl. Meyer u. Warrington, Ber. 20,500. Goldschmidt u. Kisser, Ber. 20,2078. Perkin jun. u. Mitarbeiter, Journ. Brit. Chem. Soc. 57,211,241; 61,62; 63,85; 65,483 u. a.

Es konnte aus dem Oel, das sich neben dem festen Oxim gebildet hatte, ein basisches Produkt isoliert werden, das bei längerem Kochen mit rauchender Salzsäure verseift wurde zu einer Säure und einem gasförmigen, brennbaren basischen Körper, wahrscheinlich Methylamin. Dass eine solche Base, wie es hier der Fall war, sich bilden kann als unmittelbares Produkt der Reaktion von Hydroxylamin auf ein Keton, ohne dass das Oxim gefasst werden kann, ist keine neue Beobachtung. Als Beispiel dafür will ich nur anführen, dass Feith und Davies[1] beim Behandeln von Acetomesitylen mit Hydroxylamin nicht das zu erwartende Oxim $C_6H_2(CH_3)_3.C(NOH).CH_3$, sondern das isomere Acetmesidin $C_6H_2(CH_3)_3 . NH . CO . CH_3$ erhielten.

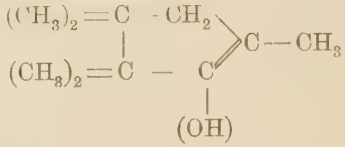
Wie erwähnt, lieferte die Behandlung des Pentamethylcyclopentenaethanonoxims mit Säuren neben der Base von der Formel I, die als Acetylaminopentamethylcyclopenten zu bezeichnen ist, einen neutralen Körper.

Harries und Eschenbach, die ihn ebenfalls gewannen, aber nicht näher untersuchten, hielten ihn für das regenerierte Keton $C_{12}H_{20}O$. Bei der eingehenderen Untersuchung, die ich vornahm, stellte sich aber heraus, dass die Verbindung keine Ketonnatur mehr besitzt und der Zusammensetzung nach durch die empirische Formel $C_{10}H_{18}O$ dargestellt wird. Der Umstand, dass dieselbe auch durch Erhitzen des Acetylaminopentamethylcyclopentens mit Salzsäure entsteht, führte zur Aufklärung ihrer Konstitution. Die Entstehungsweise des Körpers ist folgendermassen zu denken. Das Oxim wird unter der Einwirkung von Säuren zunächst zu der isomeren Base umgelagert, dann wird ein Teil der letzteren in normaler Weise verseift nach folgender Gleichung:

$$C_{12}H_{21}NO + 2H_2O + HCl = C_{10}H_{18}O + CH_3 . COOH + NH_4Cl.$$

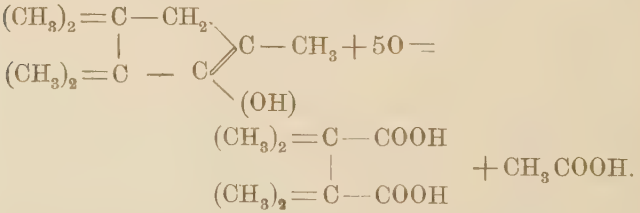
1. Ber. 24,3546.

Demnach kommt dem Körper die nachstehende Konstitutionsformel zu:



Die bei der Verseifung zugleich gebildete Essigsäure konnte ebenfalls nach bekannter Methode nachgewiesen werden.

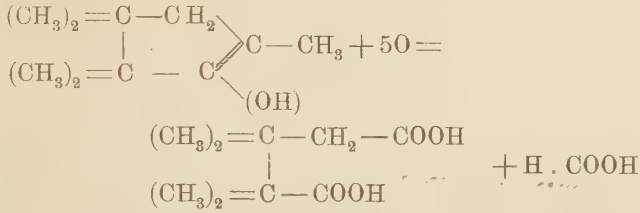
Zur weiteren Bestätigung dieser Annahme wurde der Körper der Einwirkung oxydierender Agentien unterworfen. Die Behandlung mit Chromsäure liess daraus eine krystallinische Verbindung von ausgesprochenem Säurecharakter entstehen, die sich durch die analytische Zusammensetzung, den Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften als identisch erwies mit der von V. Meyer und Auwers[1] dargestellten Tetramethylbernsteinsäure. Die Reaktion vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Bei einer geringen Abänderung der Versuchsbedingungen, als in etwas verdünnterer Lösung gearbeitet wurde, wurde eine andere Säure vom Schmelzpunkt 119/120° erhalten. Sie unterschied sich von der Tetramethylbernsteinsäure wesentlich dadurch, dass sie mit Wasserdämpfen nicht flüchtig war. Vielleicht spricht dieser Umstand dafür,

1. Ber. 22,2011; 23,293.

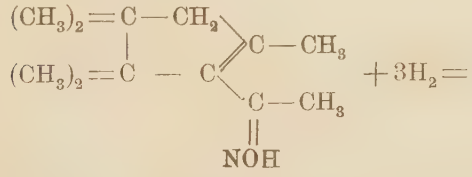
dass es die Tetramethylglutarsäure[1] war, deren Entstehung man nach folgender Gleichung erklären könnte:



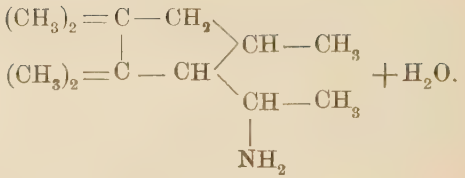
Auf eine genauere Untersuchung dieser Säure wurde verzichtet, da bei späteren Versuchen hauptsächlich auf die Gewinnung der für die Theorie des Reduktionsvorganges wichtigeren Tetramethylbernsteinsäure Wert gelegt wurde.[2]

Durch den geschilderten Abbau des Pentamethylcyclopentenaethanonoxims ist bewiesen, dass diesem Körper und damit dem zugehörigen Keton in der That die angenommene Konstitution zukommt, und es bildet diese Thatsache den endgültigen Beweis für die zuerst von Harries und Eschenbach[3] ausgesprochene Anschauung über den beim Mesityloxyd stattgefundenen Reduktionsvorgang.

Nicht unerwähnt will ich lassen, dass ich das Oxim auch mit metallischem Natrium in siedender alkoholischer Lösung reduziert habe, und dass dabei eine Base von der Zusammensetzung $C_{12}H_{25}N$ entstand gemäss der Gleichung:

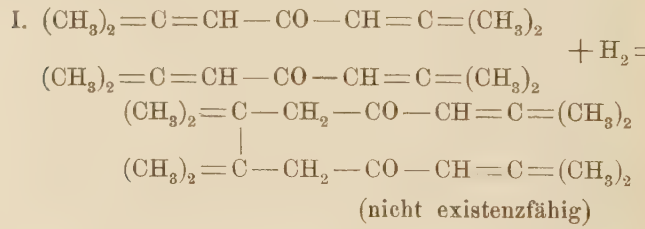


1. Vgl. über Trimethylglutarsäure Ber. 23,293.
2. Ueber eine ähnliche Oxydation vgl. Hagemann, Ber. 26,876.
3. Ber. 29,382.

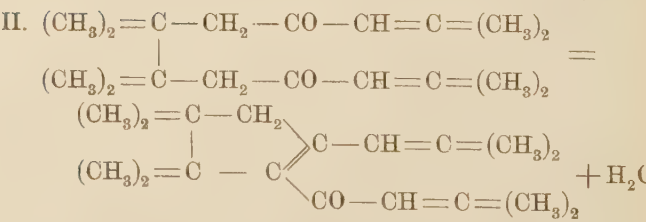


II. Phoron.

Als Baeyer und Claisen das Phoron mit Natriumamalgam reduzierten, erhielten sie, wie schon erwähnt, nur harzige Produkte, die sie nicht weiter untersuchten. Ich schützte daher das Produkt vor der Einwirkung des entstehenden fixen Alkalis, indem ich die Flüssigkeit immer schwach sauer hielt, und so entstand neben einer öligen Verbindung ein schön krystallisierender, fester Körper, der identisch war mit dem von Claisen mit Hilfe von Zink und Schwefelsäure dargestellten. Nach der Analogie des Vorganges beim Mesityloxyd ist seine Bildung folgendermassen zu erklären:

I. 

(nicht existenzfähig)

II. 

Das Diketon kann auch hier nicht gefasst werden, sondern es entsteht sofort unter Wasserabspaltung das ringförmige Gebilde, das als Tetramethylisobutylencyclo-

pentenisobutylenketon zu bezeichnen wäre; der Einfachheit halber will ich den Körper nach Claisens Beispiel Desoxyphoron nennen.

Aus dem öligen Reduktionsprodukt konnte durch wiederholte fraktionierte Destillation neben unverändertem Phoron, Desoxyphoron und einem hochsiedenden Syrup ein Oel erhalten werden, das nach der Quantität als Hauptprodukt der Reduktion anzusehen ist, und dessen Analysen auf einen Körper von der Zusammensetzung $C_{15}H_{24}O$ stimmen. Seine Entstehung ist vielleicht so zu erklären, dass bei der Reduktion eine Isopropylengruppe abgespalten wird, sodass für die Konstitution dieser Verbindung dann die beiden folgenden Möglichkeiten in Betracht kämen:

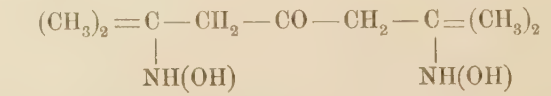
$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} (CH_3)_2{=}C{-}CH_2 \\ \qquad\quad | \\ (CH_3)_2{=}C\ -\ C \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} C{-}CH_3 \\ \\ CO{-}CH{=}C{=}(CH_3)_2 \end{array}$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} (CH_3){=}C{-}CH_2 \\ \qquad\quad | \\ (CH_3)_2{=}C\ -\ C \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} C{-}CH{=}C{=}(CH_3)_2 \\ \\ CO{-}CH_3 \end{array}$$

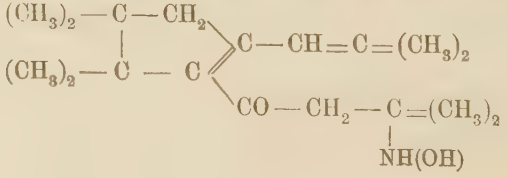
Durch ihre Fähigkeit, mit Hydroxylamin zu reagieren, sind beide Reduktionsprodukte als Ketone charakterisiert. Die Zusammensetzung des aus dem Desoxyphoron dabei entstehenden Körpers wurde durch die Analyse ermittelt und zu $C_{18}H_{31}NO_2$ gefunden. Derselbe könnte als das Desoxyphoronoxim aufgefasst werden, wobei dann, wie beim Mesityloxyd, angenommen werden müsste, dass dieses mit einem Molekül Krystallwasser krystallisiert. Einige Beobachtungen jedoch, die Harries in Gemeinschaft mit Fritz Lehmann in jüngster Zeit gemacht hat,[1] weisen darauf hin, dass das Phoron unter der Einwirkung des Hy-

1. Ber. 30,230.

droxylamins mit zwei Molekülen desselben reagiert, und zwar so, dass beide an je eine doppelte Bindung treten. Das Phoron liefert hierbei nach den Untersuchungen der genannten Autoren einen Körper, dem folgende Konstitution zukommt:

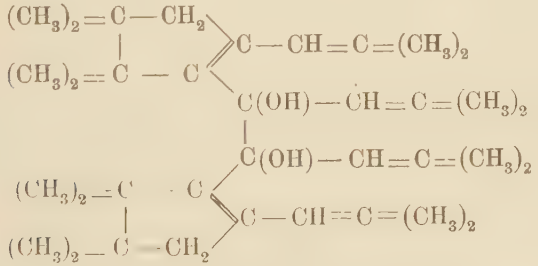


Bei dem Desoxyphoron, das nur noch eine einer Ketongruppe benachbarte doppelte Bindung enthält, greift infolgedessen nur ein Molekül Hydroxylamin in die Reaktion ein. Noch verschiedene andere Gründe unterstützen die gemachte Annahme. Zunächst spricht dafür die verhältnismässig leichte Entstehung des Körpers und seine Fähigkeit, Fehlingsche Lösung zu reduzieren, was beides bei dem analogen Pentamethylcyclopentenaethanonoxim nicht der Fall ist. Ferner ist die Substanz, entgegen der Gepflogenheit der Oxime, in Natronlauge unlöslich, und endlich lieferte der Versuch, aus ihr in Uebereinstimmung mit der entsprechenden Reaktion beim Mesityloxyd durch Säuren Umlagerungs- und Abbauprodukte zu erhalten, nur negative Resultate. Der grösste Teil des angewandten Produkts verharzte dabei, daneben entstanden kleine Mengen eines neutralen Oeles, dessen einzige, mögliche Analyse annähernd auf das Desoxyphoron stimmte. Sollte die Annahme einer Hydroxylaminanlagerung richtig sein, so findet dieselbe an der der Ketongruppe benachbarten doppelten Bindung statt, so dass folgendes Gebilde entstände:



Wie die Reaktion aber auch verlaufe, was sicher festzustellen der eingehenderen Untersuchung überlassen bleiben muss, so ist die Ketonnatur des Desoxyphorons, und dies ist hier die Hauptsache, trotz allem nicht in Frage gestellt, da das eben geschilderte Verhalten gegen Hydroxylamin nach den bisherigen Beobachtungen nur den Ketonen eigentümlich ist.

Des Weiteren wurde das Verhalten des Desoxyphorons gegenüber verschiedenen Reduktionsmitteln studiert. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam blieb es, wie zu erwarten war, unverändert, während Zink und Schwefelsäure zwei neue Körper daraus entstehen liessen. Bei dem einen von beiden zeigte die Bestimmung des Molekulargewichts, dass in ihm das Molekül des Ausgangskörpers verdoppelt war. Auf Grund der Analysen kommt dem neuen Körper die Zusammensetzung $C_{18}H_{29}O$ zu, mit Hydroxylamin reagiert er nicht. Seine Konstitution ist daher eine pinakonartige und wahrscheinlich durch folgende Formel auszudrücken:



Für das andere Produkt kann eine Formel nicht aufgestellt werden, da die bei verschiedenen Versuchen erhaltenen Körper verschiedene Analysenresultate lieferten, also nicht einheitlich waren. Die Möglichkeit ist nicht ausgeschlossen, dass es der dem Desoxyphoron entsprechende sekundäre Alkohol $C_{18}H_{30}O$ ist, dem wechselnde Mengen seines Aethers beigemengt waren.

III. Benzylidenacetophenon.

Schliesslich wurde zum Vergleich mit den bisherigen, rein aliphatischen ungesättigten Ketonen ein aromatisches, das Benzylidenacetophenon, untersucht. Die dabei erhaltenen Resultate bestätigten die vorhin erwähnte, von Harries und Busse gemachte Beobachtung, dass durch den Einfluss einer der Ketongruppe benachbarten aromatischen Gruppe jene labil wird. Als Produkte der Reduktion mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung wurden zwei Körper isoliert. Der eine ist nach der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung und wegen seiner Unfähigkeit, mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin zu reagieren, ein pinakonartiges Gebilde, das nach folgender Gleichung entsteht:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH=CH-CO-C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad + 2H_2= \\ C_6H_5-CH=CH-CO-C_6H_5 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-CH_2-C(OH)-C_6H_5 \\ \quad | \qquad\quad | \\ C_6H_5-CH-CH_2-C(OH)-C_6H_5 \end{array}$$

Es hat also bei der Reduktion eine doppelte Verkettung von zwei Molekülen Benzylidenacetophenon stattgefunden, und der gebildete Körper ist ein 1.2.4.5 — Tetraphenyl-1.2-dioxyhexamethylen. Die Versuche, ihn zu dem sauerstofffreien Kohlenwasserstoff zu reduzieren, führten nicht zum Ziele; es entstand vielmehr ein Körper, dessen Analysen auf das Tetraphenylmonoxyhexamethylen stimmten. Die Reduktion war also auf halbem Wege stehen geblieben:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-CH_2-C(OH)-C_6H_5 \\ \quad | \qquad\quad | \\ C_6H_5-CH-CH_2-C(OH)-C_6H_5 \end{array} + H_2=$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-CH_2-CH-C_6H_5 \\ \quad | \qquad\quad | \\ C_6H_5-CH-CH_2-C(OH)-C_6H_5 \end{array} + H_2O$$

Der andere Körper, ein bei ca. 330° siedendes Oel, ist der durch vollständige Reduktion entstandene Diphenylpropylalkohol, dessen Bildung folgender Gleichung entspricht:

$$C_6H_5-CH=CH-CO-C_6H_5+2H_2=$$
$$C_6H_5-CH_2-CH_2-CH(OH)-C_6H_5$$

Als Schneidewind[1] das Benzylidenacetophenon mit Zink und Eisessig reduzierte, erhielt er neben Benzylacetophenon als Hauptprodukt geringe Mengen eines in Aether sehr schwer löslichen Körpers. Da ich denselben auch in dem Reaktionsprodukt bei der Reduktion mit Natriumamalgam, allerdings ebenfalls nur in kleiner Quantität vorfand, wiederholte ich den Schneidewindschen Versuch. Der fragliche Körper hat die empirische Formel $C_{15}H_{13}O$, seine nähere Untersuchung musste wegen seiner ausserordentlich schweren Löslichkeit in den meisten Lösungsmitteln unterbleiben. Da aber als Hauptprodukt das Benzylacetophenon entstand, in Analogie mit dem Benzylaceton von Harries und Eschenbach, so ist die Wahrscheinlichkeit gross, dass die beiden Reaktionen ähnlich verlaufen sind. Demnach würde der Körper $C_{15}H_{13}O$ das Analogon sein zu dem Diphenyloktandion der genannten beiden Forscher und folgende Konstitution besitzen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-CH_2-CO-C_6H_5 \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5-CH-CH_2-CO-C_6H_5. \end{array}$$

Zum Schluss will ich noch einmal die Resultate kurz zusammenfassen, die man bisher erhielt, wenn man α, β-ungesättigte Ketone mit Natriumamalgam, d. h. unter gleichen Bedingungen, reduzierte:

---

1. Ber, 21,1325.

Es liefern		als Reduktionsprodukte:
$(OH)-C_6H_4-CH=CH-CO-CH_3$ (Harries und Busse)	:	$(OH)C_6H_4-CH_2-CH_2-CO-CH_3$
$(OH)-C_6H_4-CH=CH-CO-C_3H_7$ (dieselben)	:	$(OH)C_6H_4-CH_2-CH_2-CO-C_3H_7$
$NH_2-C_6H_4-CH=CH-CO-CH_3$ (Miller und Rhode)	:	$NH_2C_6H_4-CH_2-CH_2-CO-CH_3$
$C_6H_5-CH=CH-CO-CH_3$ (Harries und Eschenbach)	:	1) $C_6H_5-CH_2-CH_2-CO-CH_3$ 2) $C_6H_5-CH-CH_2-CO-CH_3$ $C_6H_5-CH-CH_2-CO-CH_3$
$(CH_3)_2=C=CH-CO-CH_3$ (Verfasser)	:	$(CH_3)_2=C-CH_2$ $(CH_3)_2=C-C\begin{matrix}\diagup C-CH_3\\ \diagdown CO-CH_3\end{matrix}$

In der Nachbarstellung zur Carbonylgruppe stehen aliphatische (Alkyl-) Gruppen.

Es liefern		als Reduktionsprodukte:
$(CH_3)_2=C=CH-CO-CH=C=(CH_3)_2$ (Verfasser)	:	1) $(CH_3)_2=C-CH_2$ / $(CH_3)_2=C-C$ $\Big\rangle C-CH=C=(CH_3)_2$ / $CO-CH=C=(CH_3)_2$
		2) $(CH_3)_2=C-CH_2$ / $(CH_3)_2=C-C$ $\Big\rangle C\quad CH_3(?)$ / $CO-CH=C=(CH_3)_2$

In der Nachbarstellung zur Carbonylgruppe stehen aliphatische (Alkyl-) Gruppen.

$(OH)C_6H_4-CH=CH-CO-C_6H_5$ (Harries und Busse)	:	$(OH)C_6H_4-CH_2-CH_2-CH(OH)-C_6H_5$
$C_6H_5-CH=CH-CO-C_6H_5$ (Verfasser)	:	1) $C_6H_5-CH-CH_2-C(OH)-C_6H_5$ / $C_6H_5-CH-CH_2-C(OH)-C_6H_5$
	:	2) $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH(OH)-C_6H_5(?)$

In Nachbarstellung zur Carbonylgruppe stehen Ringsysteme.

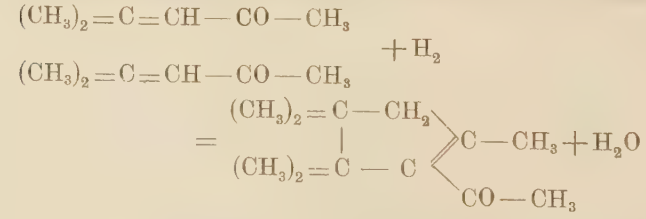
Man erkennt aus dieser Zusammenstellung die Gesetzmässigkeit, dass bei solchen α, β- ungesättigten Ketonen, die eine aliphatische Gruppe in der Nachbarstellung zur Carbonylgruppe haben, die letztere beständig ist und nur unter der Einwirkung stärkerer Reduktionsmittel, als das Natriumamalgam es ist, zur Alkoholgruppe reduziert wird; durch dieses findet eine Anlagerung von Wasserstoff nur an der doppelten Bindung statt. Steht dagegen in Nachbarstellung zur Carbonylgruppe ein acidificierendes Ringsystem, so wird jene labil und zugleich mit der doppelten Bindung durch Natriumamalgam reduziert.

C. Experimenteller Teil.

I. Mesityloxyd.

Vor der Verarbeitung wurde das technische Mesityloxyd, das nicht unerhebliche Verunreinigungen enthielt, mittelst des Kolonnenapparates fraktioniert; zur Reduktion wurde nur die zwischen 129 und 132° siedende Fraktion verwendet.

2-Methyl-4-dimethyl-5-dimethyl-Δ1-cyclopentenaethanon.



1. Reduktion mit Natriumamalgam.

100 g Mesityloxyd werden mit etwa dem dreifachen Volumen Alkohol gemischt und zu dieser Mischung nach

und nach in kleinen Portionen 940 g $2^1/_2{}^0/_0$-iges Natriumamalgam unter kräftigem Schütteln und Eiskühlen hinzugefügt. Während dieser ganzen Operation sorgt man durch vorsichtiges Zutropfen von $5^0/_0$-iger Schwefelsäure dafür, dass die Flüssigkeit neutral oder schwach sauer bleibt. Sobald das Mesityloxyd sich infolge des Zusatzes der wässrigen Schwefelsäure auszuscheiden beginnt, wird es wieder durch Alkohol in Lösung gebracht. Wenn nach mehrstündigem Schütteln alles Amalgam verbraucht ist, wird das Ganze mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt und ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Aethers bleibt ein Oel zurück, von dem beim Fraktionieren die Hauptmenge zwischen 200 und 240° übergeht. Die Ausbeute beträgt 60—$70^0/_0$ vom Ausgangsmaterial.

Bei der eben geschilderten Reduktion ist darauf zu achten, dass nicht mehr Amalgam angewandt wird, als einem Atom Wasserstoff auf ein Molekül Mesityloxyd entspricht. Wurde die doppelte Menge verwandt, so siedete das Reaktionsprodukt zwar im Wesentlichen zwischen denselben Temperaturgrenzen, lieferte jedoch beim Behandeln mit Hydroxylamin nur eine sehr schlechte Ausbeute an Oxim.

2. Reduktion mit Aluminiumamalgam.

Die Reduktion wurde mit einer kleinen Abänderung nach der Vorschrift von Harries und Eschenbach[1] ausgeführt.

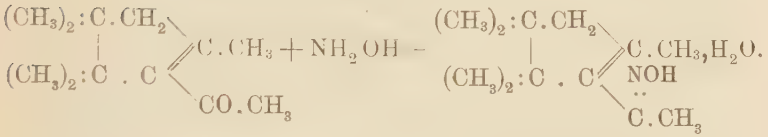
100g Mesityloxyd werden mit ungefähr der doppelten Menge gew. Aether gemischt und diese Mischung nach und nach zu 150g mit Aether bedecktem Aluminiumamalgam hinzugefügt. Wird die Reaktion zu heftig, so wird mit Eis gekühlt. Nach Beendigung derselben lässt man noch zwei Stunden bei Zimmertemperatur stehen, filtriert dann und kocht den Aluminiumschlamm noch fünf- bis sechsmal

1. Ber. 29,387.

mit Aether aus. Von den vereinigten ätherischen Auszügen wird der Aether abgedampft, der Rückstand fraktioniert. Der Siedepunkt ist derselbe wie bei der Reduktion mit Natriumamalgam, ebenso die Ausbeute.

Das so gewonnene Reduktionsprodukt ist ein farbloses Oel von starkem Camphergeruch. Es besteht zum grössten Teil aus Pentamethylcyclopentenaethanon, wie meine Analysen in Uebereinstimmung mit denen Claisens ergaben. Die Acetylgruppe ist gegen oxydierende Agentien ausserordentlich stabil, ebenso wie es nach den Beobachtungen von Harries und Eschenbach beim Diphenyloktandion der Fall ist. Sie lässt sich, wie aus dem folgenden Versuch hervorgeht, durch unterbromige Säure fast gar nicht verändern. 5g des Oels wurden in Methylalkohol gelöst und mit einer verd. wässrigen Lösung von 13.5g Brom und 9.5 g Aetzkali 2 Stunden bei ca. 50^0 digeriert. Dann wurde mit Wasser verdünnt und ausgeaethert; der grösste Teil des Reaktionsproduktes war unverändertes Ausgangsmaterial und ging in den Aether über. Die wässerige Lösung wurde nach dem Konzentrieren im Vacuum mit einer Lösung von Natriumsulfit versetzt und mit Schwefelsäure angesäuert. Das in sehr geringer Menge sich abscheidende Oel wurde ausgeaethert. Es besass sauren Charakter, löste sich in Natronlauge und Ammoniak und gab ein in Wasser schwer lösliches Blei- und Silbersalz; letzteres färbte sich beim Stehen an der Luft violett. Das Ammoniumsalz zersetzte sich schon beim Eindampfen seiner Lösung auf dem Wasserbade. Wegen der geringen Ausbeute wurde der Körper nicht weiter untersucht.

2-Methyl-4-dimethyl-5-dimethyl-Δ1-cyclopenten-aethanonoxim.



Je 10 g des Oeles vom S.P. 200-240° werden in etwa der vierfachen Menge Alkohol gelöst und mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von 8 g Hydroxylaminchlorhydrat und 6.4 g Aetzkali 24 Stunden im Einschlussrohr auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird durch Verdünnen mit Wasser und Neutralisieren mit verd. Salzsäure gefällt und der Flüssigkeit durch Aether entzogen. Nach dem Verdampfen des Aethers bleibt ein Syrup zurück, der nach einigem Stehen teilweise krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden an der Luftpumpe abgesaugt und scharf abgepresst. Die erste Ausbeute an Rohprodukt beträgt 25-30% vom Ausgangsmaterial, bei längerem Stehen scheidet sich aus dem Oel noch eine kleine Menge desselben Körpers ab.

Eine Reihe von Versuchen ergab, dass im Wesentlichen bessere Ausbeuten erzielt werden, wenn in kleinen Quantitäten gearbeitet wird; in diesem Falle genügt schon 20stündiges Kochen auf dem Wasserbade bei gewöhnlichem Druck, um eine Ausbeute an Oxim bis zu 30% vom Ausgangsmaterial zu erzielen. Ein Versuch, 100 g Keton auf einmal im Autoclaven bei 100° zu oximieren, lieferte dagegen nur 20% Oxim.

Der Körper ist, aus Alkohol umkrystallisiert, eine weisse Krystallmasse, die die von Harries und Eschenbach angegebenen Eigenschaften besitzt. Mit Wasserdämpfen ist er nur wenig flüchtig, in heissem Wasser in geringem

1. Vgl. Harries u. Eschenbach, Ber. 29,380.

Grade löslich. Beim kurzen Aufkochen mit verd. Schwefelsäure bleibt er unverändert, beim längeren Kochen damit zersetzt er sich. Fehlingsche Lösung wird selbst in der Hitze durch ihn nicht reduziert. Die Molekulargewichtsbestimmung in einer Lösung von Benzol nach Raoult ergab zu grosse Werte, wie es ja schon mehrfach bei Oximen beobachtet wurde.

Im Schmelzpunkt und in der Krystallform zeigt der Körper Verschiedenheit, je nachdem das Ausgangsketon vermittelst Natrium- oder Aluminiumamalgam aus Mesityloxyd gewonnen wird.

Im letzteren Falle ist die Masse ganz einheitlich, der Schmelzpunkt liegt bei $156/7^0$. Die krystallographische Untersuchung, deren Daten mir in liebenswürdiger Weise Hr. Priv.-Doc. Dr. Klautzsch, Assistent am hiesigen mineralogischen Institut, zur Verfügung stellte, lieferte folgende Resultate:

Die Krystalle sind rhombisch, von säulenförmigem Habitus, hemimorph in der Richtung der $\breve{a}$-Axe. Beobachtete Formen: $\infty P, P$, $mP\overline{\infty}$, letztere beiden Formen nur auf der einen Seite der $\breve{a}$-Axe ausgebildet. Der Winkel zweier Prismenflächen beträgt ca. 119^0. Spaltbarkeit nach $\infty P\breve{\infty}$. Die optische Axenebene liegt in $\infty P\overline{\infty}$, $b\mathfrak{a}=$, $c=\mathfrak{c}$, die erste Mittellinie fällt mit der b-Axe zusammen. Auch das elektrische Verhalten bestätigt den Hemimorphismus.

Das Oxim des durch Natriumamalgam aus Mesityloxyd gewonnenen Körpers ist kein einheitliches Produkt, es fängt bei ca. 126^0 an zu schmelzen, die letzten Reste sind bei 156^0 verflüssigt. Die alkoholische Lösung desselben wird an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur der Verdunstung überlassen. Dabei scheiden sich ziemlich grosse Krystalle zweier verschiedener Typen ab. Diejenigen der einen Art sind identisch mit den eben beschriebenen, die der anderen ergaben bei der krystallographischen Unter-

suchung, die ich ebenfalls der Güte des Herrn Dr. Klautzsch verdanke, folgende Daten:

Die Krystalle sind von tafelförmigem Habitus. Optisch zweiaxig; ungefähr senkrecht zur Tafelfläche erfolgt der Austritt eines Kurvensystems um die negative erste Mittellinie; $\varrho >$ v. Spaltbarkeit parallel und senkrecht zur Tafelfläche. Das optische Verhalten deutet auf das rhombische System, den Messungen nach, die aber wegen vielfach auftretender Streifungen, Knickungen und sonstiger Unebenheiten keine genauen Werte lieferten, scheinen die Krystalle eher monoklin zu sein. Letzteres System angenommen, sind beobachtet worden: oP, $\infty P\overline{\infty}$, — $mP\overline{\infty}$, ∞P, $\pm P$. Die optische Axenebene läge demnach in $\infty P\breve{\infty}$ und die erste Mittellinie etwa normal zu oP. Winkel oP : $\infty P\overline{\infty} =$ ca $102^0 44.'$

Auch diese Krystalle schmelzen bei $156/7^0$, verreibt man sie jedoch mit denen der anderen Art, so schmilzt das Gemisch ungefähr 30^0 tiefer.

Die Analysen ergaben für beide die gleiche Zusammensetzung:

1. Krystalle von säulenförmigem Habitus (Analyse nach Harries und Eschenbach):

Berechnet für $C_{12}H_{21}NO, H_2O$		Gefunden I	II	III
Prozente:	C 67,50	67,57	67,78	—
	H 10,79	10,57	10,83	—
	N 6,57	—	—	6,79.

2. Krystalle von tafelförmigem Habitus:

I. 0,2015 g Substanz ergaben 0,4986 g CO_2 und 0,1978 gr H_2O

II. 0,2047 g Substanz ergaben bei 13^0 und 756 mm Druck 11,3 ccm N.

Berechnet für $C_{12}H_{21}NO, H_2O$.		Gefunden I	Gefunden II
Prozente:	C 67,60	67,48	—
	H 10,79	10,91	—
	N 6,57	—	6,49.

Zu den weiteren Untersuchungen wurden nur die Krystalle von säulenförmigem Habitus, die nach der Darstellungsweise II. gewonnen wurden, benutzt. Ich will sie α-Oxim nennen, im Gegensatz zu den anderen, mit β-Oxim zu bezeichnenden.

Das neben dem Oxim entstandene ölige Produkt wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen. Dabei ging der grösste Teil mit dem Wasserdampf über, der Rest erstarrte krystallinisch und bestand aus dem Oxim $C_{12}H_{21}NO, H_2O$. Das überdestillierte Produkt wurde nach dem Ausaethern und Abdampfen des Aethers wiederholt mit Salzsäure durchgeschüttelt, wobei ein Teil in Lösung ging. Das ungelöste Oel wurde über Bariumoxyd im Vacuum destilliert und analysiert. Die Analyse stimmte auf das unveränderte Pentamethylcyclopentenaethanon: 0,1740 g Substanz ergaben 0,5117 g CO_2 und 0,1763 g H_2O

Berechnet für $C_{12}H_{20}O$		Gefunden
Prozente:	C 80,00	80,20
	H 11,11	11,26

Die salzsaure Lösung wurde mit Natronlauge neutralisiert, das abgeschiedene Oel ausgeaethert. Es hatte stark basischen Geruch und ging beim Fraktionieren hauptsächlich in zwei Fraktionen über, von denen die eine unter einem Druck von 10—12 mm bei 85—95° siedete, die andere bei 130—140°.

Ersterer Körper war identisch mit der weiter unten zu beschreibenden Base $C_{12}H_{21}NO$, letzterer gab ein öliges Pikrat und ein schmieriges Jodhydrat, das nicht zu reinigen

war. Wurde er 5 Stunden mit rauchender Salzsäure am Rückflusskühler gekocht, so entstand daraus eine Säure, die ein schwer lösliches Silbersalz lieferte, und eine neue Base, die sich beim Neutralisieren der salzsauren Lösung als brennbares Gas abschied, das an einem mit Salzsäure befeuchteten Glasstab dicke weisse Nebel bildete (vergl. Theoretischer Teil, Seite 17).

Chlorhydrat des α-Pentamethylcyclopentenaethanonoxims.

$$C_{12}H_{21}NO,\ HCl + H_2O.$$

3 g α-Oxim vom Smp. 156/7° werden in absol. Aether gelöst und in diese Lösung trockne gasförmige Salzsäure eingeleitet. Es entsteht eine dicke Trübung, die sich beim weiteren Einleiten wieder löst. Wird jetzt der Aether abgedampft, so bleibt eine syrupartige Masse zurück, die nicht zur Krystallisation gebracht werden kann. Man thut daher gut, nur solange Salzsäure einzuleiten, als sich die Trübung noch vermehrt, und dann sofort zu unterbrechen. Die im Aether suspendierten Tröpfchen sammeln sich am Boden des Gefässes zu einer Oelschicht, die nach längerem Stehen unter Aether krystallinisch erstarrt. Der Körper ist, abfiltriert und mit Aether gewaschen, schon analysenrein; man kann ihn noch umkrystallisieren durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Ligroin. Er ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, mässig in Benzol und Essigaether, schwer in Aether, ziemlich unlöslich in Ligroin und Petrolaether. Beim langsamen Abdunsten der alkoholischen Lösung scheidet er sich daraus in schönen, sechsseitigen Blättern aus.

Schmelzpunkt: 124/5°. Mit Wasser zusammengebracht, zersetzt der Körper sich sofort in das freie Oxim und Salzsäure, in salpetersäurehaltigem Wasser löst er sich langsam auf.

Die Analyse ergiebt, dass das Salz ebenso wie das freie Oxim mit 1 Molekül Krystallwasser krystallisiert.

Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers:

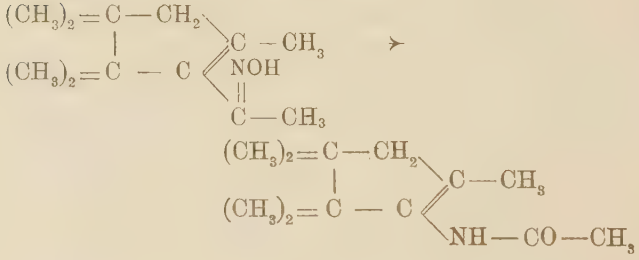
I. 0,3207 g Substanz ergaben bei 15° und 771 mm Druck 14,4 ccm N.

II. 0,1920 g Substanz ergaben 0,1099 g AgCl.

Berechnet für $C_{12}H_{21}NO$, $HCl + H_2O$		Gefunden I	II
Prozente:	Cl 14,23	—	14.16
	N 5,61	5.36	—

Das isomere β-Oxim liefert ebenfalls ein salzsaures Salz, das bei 105/6° schmilzt und aus Alkohol-Aether in rhombischen Tafeln krystallisiert.

Acetyl-1-amino-2-methyl-4-dimethyl-5-dimethyl-Δ 1 cyclopenten.



Die Ausbeute an diesem Produkt hängt in beträchtlichem Masse von den Versuchsbedingungen ab; zur Erzielung eines ziemlich günstigen Resultates führt folgendes Verfahren:

10 g α-Oxim werden in überschüssiger konzentrierter Salzsäure gelöst und die Lösung 1 Stunde auf dem Sandbade am Rückflusskühler gekocht. Es scheidet sich ein Oel ab, das nach dem Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser im Dampfstrom abdestilliert wird. Dann wird die

rückständige Lösung mit Natronlauge neutralisiert, wodurch ein intensiv riechendes, öliges Produkt ausgefällt wird. Dasselbe wird ausgeaethert und fraktioniert. Bei diesen Versuchsbedingungen beträgt die Ausbeute 40-50% vom Ausgangsmaterial, sie nimmt ab mit zunehmender Dauer des Kochens. Der Körper ist ein farbloses Oel von stark basischem Geruch, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Säuren. Siedepunkt: 89-91° bei 10-12 mm Druck.

Wird die Base 3 Stunden lang im Rohr mit rauchender Salzsäure auf 120-130° erhitzt, so geht sie in das gleich zu beschreibende Pentamethylcyclopentenol. über.

Löst man sie in absol. Aether und leitet trockne gasförmige Salzsäure ein, so scheidet sich zuerst ein öliger Körper ab, der sich beim weiteren Einleiten wieder löst. Beim Abdampfen des Aethers bleibt das Chlorhydrat als Oel zurück. Ferner liefert die Base in salzsaurer Lösung ein in Wasser schwer lösliches Golddoppelsalz; das Platindoppelsalz wird von Wasser leichter aufgenommen und scheidet sich beim längeren Stehen seiner wässrigen Lösung an der Luft in dicken Prismen ab.

Zur Analyse wurde der Körper übergeführt in das

Pikrat

$C_{14}H_{21}NO$, $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$.

Zu diesem Zweck wird derselbe in absol. Aether gelöst und eine absol. aetherische Lösung von Pikrinsäure hinzugefügt. Sofort fällt ein gelber, krystallinischer Körper aus, der aus Alkohol umkrystallisiert werden kann. Er krystallisiert daraus in gelben, sechsseitigen, sehr regelmässig ausgebildeten Tafeln.

Er ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem; beim Kochen damit zersetzt er sich teilweise. Ferner wird er leicht aufgenommen von heissem Alkohol,

Benzol, Aceton, schwer von Aether, garnicht von Petrolaether. Schmelzpunkt: 179/180°.

Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers:

I. 0,1644 g Substanz ergaben 0,3086 g CO_2 und 0,0916 g H_2O

II. 0,2606 g Substanz ergaben 0,4847 g CO_2 und 0,1360 g H_2O

III. 0,2471 g Substanz ergaben bei 31,5° und 761 mm Druck 30,5 ccm N.

	Berechnet für $C_{12}H_{21}NO$, $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$		Gefunden		
			I	II	III
Prozente:	C	50,94	51,19	50,73	—
	H	5,66	6,19	5,80	—
	N	13,21	—	—	13,41

Jodhydrat.

$C_{12}\overline{H}_{21}NO$, HJ.

Die Base wird in entfärbter rauchender Jodwasserstoffsäure gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade unter Umrühren zur Trockne eingedampft. Es bleibt ein harzartiges, braunes Produkt, aus dem sich beim Anreiben mit absol. Aether, dem einige Tropfen absol. Alkohol zugesetzt werden, ein krystallinischer Körper abscheidet. Derselbe ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Zur Reinigung wird er in Alkohol gelöst und mit Aether aus der Lösung ausgefällt. Er schmilzt bei 170° unter Braunfärbung.

Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers:

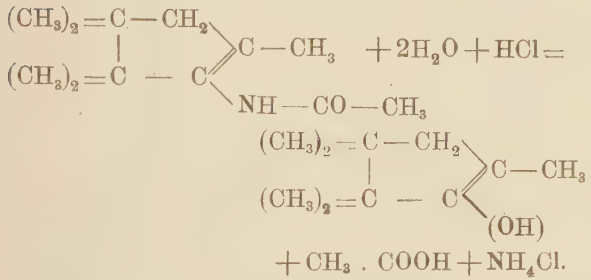
I. 0,1930 g Substanz ergaben 0,3163 g CO_2 und 0,1200 g H_2O

II. 0,2344 g Substanz ergaben bei 15° und 754 mm Druck 8,6 ccm N.

III. 0,1961 g Substanz ergaben 0,1432 g AgJ.

	Berechnet für $C_{12}H_{21}NO$, HJ.	Gefunden I.	II.	III.
Prozente:	C 44,58	44,69	—	—
	H 6,81	6,91	—	—
	N 4,33	—	4,28	—
	J 39,32	—	—	39,46

2 Methyl-4-dimethyl-5-dimethyl-Δ 1 cyclopentenol.



Wie oben erwähnt, entsteht bei der Umlagerung des Oxims mit Salzsäure neben der Base ein neutrales Oel, das mit Wasserdampf abdestilliert wird. Das Destillat wird ausgeaethert, der nach dem Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand fraktioniert. Er siedet jetzt inkonstant zwischen 190° und 210° und enthält noch stickstoffhaltige Beimengungen, herrührend von unverändertem Oxim. Zur Entfernung derselben wird er mit Salzsäure tüchtig durchgeschüttelt; nun zeigt er den Siedepunkt 190—195°. Zur vollständigen Reinigung wird der Körper im Vacuum über Bariumoxyd destilliert. Siedepunkt: 93—95° bei 34 mm, 60—62° bei 8 mm Druck. Das Produkt stellt nun ein farbloses Oel von kampherähnlichem Geruch dar; mit Hydroxylamin reagiert es nicht.

Die Ausbeute ist ebenso wie bei dem vorigen Körper wechselnd je nach den Versuchsbedingungen, und zwar

entspricht einer grösseren Menge der Base immer eine kleinere Menge des neutralen Körpers und umgekehrt. Das letztere Produkt entsteht fast ausschliesslich neben nur wenig Base, wenn man den Abbau des Oxims durch 2stündiges Kochen mit 25 %iger Schwefelsäure bewirkt.

Analyse des über Bariumoxyd destillierten Oeles:

I. 0,2447 g Substanz ergaben 0,6980 g CO_2 und 0,2551 g H_2O

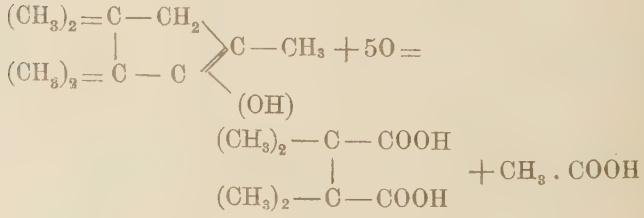
II. 0,2244 g Substanz ergaben 0,6392 g CO_2 und 0,2340 g H_2O

III. 0,1565 g Substanz ergaben 0,4469 g CO_2 und 0,1632 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O$	Gefunden I.	II.	III.
Prozente:	C 77,92	77,80	77,68	77,88
	H 11,69	11,58	11,59	11,59

Nach der oben angeführten Bildungsgleichung entsteht neben dem Pentamethylcyclopentenol. Essigsäure und Salmiak. Die Essigsäure konnte man in dem Wasserdampfdestillat nachweisen, indem man dasselbe mit Soda neutralisierte und mit Eisenchlorid die charakteristische blutrote Färbung hervorrief; beim Kochen entstand der bekannte Niederschlag von basisch essigsaurem Eisen.

Tetramethylbernsteinsäure.



3 g Pentamethyldcyclopentenol. werden in 50 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 30 g Chrom-

säure in 50 ccm 50%iger Essigsäure am Rückflusskühler erwärmt. Es tritt eine stürmische Reaktion ein, nach deren Beendigung man die Flüssigkeit noch 1 Stunde im Sieden erhält. Dann wird ein Dampfstrom hindurchgeleitet, bis das Destillat keine oder nur noch sehr schwache saure Reaktion zeigt. Dasselbe wird jetzt ungefähr zehnmal ausgeaethert und die nach dem Verdampfen zurückbleibende essigsaure Lösung im Vacuum bei 50° eingeengt. Es bleibt ein krystallinischer, buttersäureartig riechender Körper zurück, der zur Reinigung in Aether aufgenommen und aus der Lösung durch Petrolaether wieder gefällt wird. Er schmilzt unter Aufschäumen bei 200° nach vorhergegangenem Sintern, ist äusserst leicht löslich in wässrigem Ammoniak und giebt ein schönes, schwer lösliches Silbersalz. Im Uebrigen sind die Eigenschaften dieselben, die V. Meyer und Auwers für die Tetramethylbernsteinsäure veröffentlicht haben.

Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers:

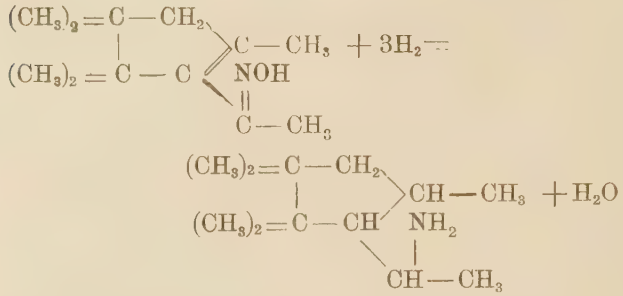
0,1539 g Substanz ergaben 0,3103 g CO_2 und 0,1142 g H_2O.

	Berechnet für $C_8H_{14}O_4$	Gefunden
Prozente:	C 55,17	54,99
	H 8,05	8,24

Die andere Säure, die, wie im theoretischen Teil erwähnt, dann entstand, wenn eine etwas verdünntere Lösung des Alkohols $C_{10}H_{18}O$ der Oxydation unterworfen wurde, war löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroin und Petrolaether. Sie zeichnete sich durch geringe Flüchtigkeit aus und schmolz, durch Lösen in Aether und Fällen mit Petrolaether gereinigt, bei 119/120°. Sie lieferte ein schwer lösliches Silbersalz.

Durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird das Pentamethylcyclopenten ol. auch beim Erwärmen nur sehr schwer angegriffen.

1-Aminoaethyl-2-methyl-4-dimethyl-5-dimethyl-cyclopentamethylen.



4 g Pentamethylcyclopentenaethanonoxim werden in ca. 250 ccm absol. Alkohol gelöst und in diese Lösung nach und nach 20 g metallisches Natrium eingetragen. Schliesslich wird das Ganze auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles Natrium verschwunden ist. Dann wird mit wässriger Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbade fast bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit wenig Wasser aufgenommen und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Die hierbei abgeschiedene Base destilliert man mit Wasserdampf über, säuert das Destillat mit Salzsäure an und dampft es vollständig zur Trockne ein. Wenn man nun wieder mit Wasser aufnimmt und mit Natronlauge alkalisch macht, kann man die freie Base rein als farbloses Oel erhalten. Ich verzichtete auf die Isolierung derselben, sondern reinigte nur das salzsaure Salz durch Umkrystallisieren aus Alkohol-Aether. Ausbeute: ca. 2,5 g reines Produkt. Das Chlorhydrat ist löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Eisessig, fast unlöslich in Aether. Es entfärbt nicht Brom. Schmelzpunkt: 214/215°.

Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers:

I. 0,1370 g Substanz ergaben 0,3291 g CO_2 und 0,1420 g H_2O

II. 0,1389 g Substanz ergaben bei 17° und 759 mm Druck 7,8 ccm N.

	Berechnet für $C_{12}H_{25}N$, HCl:	Gefunden I	II
Prozente:	C 65,60	65,51	—
	H 11,85	11,52	—
	N 6,38	—	6,54

Da bei der Halogenbestimmung immer etwas zu viel Chlor gefunden wurde, führte ich die Base zur weiteren Reinigung über in das

Bromhydrat.

$C_{12}H_{25}N$, HBr.

Das Chlorhydrat wurde in Wasser gelöst, dann die durch Natronlauge in Freiheit gesetzte Base im Dampfstrom übergetrieben. Das Destillat wurde mit Bromwasserstoffsäure angesäuert und zur Trockne eingedampft. Hierbei zersetzt sich ein Teil des Salzes. Dann wurde dasselbe in wenig Alkohol gelöst und aus der filtrierten Lösung mit Aether gefällt. Aus Alkohol Aether scheidet es sich in schönen, sechsseitigen Täfelchen ab, während es aus reinem Alkohol beim Verdunsten der Lösung an der Luft in centimetergrossen, dünnen Blättern krystallisiert, die die Gestalt regelmässiger Rhomben haben. Schmelzpunkt: 187/188°.

Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers:
0,1729 g Substanz ergaben 0,1234 g AgBr.

Berechnet für $C_{12}H_{25}N$, HBr.	Gefunden
Prozente: Br 30,30	30,37.

Chloroplatinat.

$(2C_{12}H_{25}N, HCl)PtCl_4$.

Man löst das Chlorhydrat in wenig Wasser und fügt eine konzentrierte Lösung von Platinchlorid hinzu. So-

fort bildet sich ein dicker, gelber Krystallbrei, der abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen wird. Das Doppelsalz ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Aus heissem Wasser krystallisiert es in schönen, gelben Nadeln. Es besitzt keinen Schmelzpunkt, schon bei 100° fängt es an sich zu zersetzen.

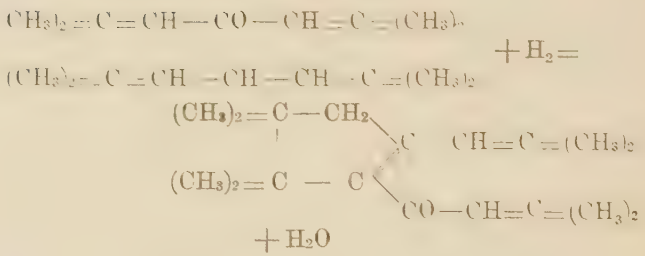
Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers:

0,1720 g Substanz ergaben 0,0434 g Pt

	Berechnet für $(2C_{12}H_{25}N, HCl)\,PtCl_4$	Gefunden
Prozente: Pt	25,06	25,23

II. Phoron.

Desoxyphoron.



100 g Phoron werden in Alkohol gelöst und in diese Lösung nach und nach unter Schütteln und Kühlen 700 g $2^1/_2\,\%$-iges Natriumamalgam eingetragen. Dabei wird, ebenso wie bei der Reduktion des Mesityloxyds, durch vorsichtiges Zusetzen von verdünnter Schwefelsäure dafür gesorgt, dass die Flüssigkeit schwach sauer bleibt. Nachdem alles Amalgam verbraucht ist, wird von dem ausgeschiedenen Natriumsulfat abfiltriert, aus dem Filtrat der grösste Teil des Alkohols abdestilliert, der Rest mit Wasser verdünnt und diese Flüssigkeit zusammen mit der wässrigen Lösung des abfiltrierten Natriumsulfates wiederholt ausge-

aethert. Nach dem Verdampfen des Aethers bleibt ein Oel, das beim Stehen teilweise zu langen Nadeln erstarrt. Die Krystalle werden an der Saugpumpe abgepresst und aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute: 11 g eines ziemlich reinen Produktes. Zur Analyse wird der Körper noch mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt: 108/9°. Die Eigenschaften sind die von Claisen[1] angegebenen. Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers:

0,2115 g Substanz ergaben 0,6426 g CO_2
und 0,2087 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{28}O$:		Gefunden
Prozente: C	83,08	82,86
H	10,77	10,96.

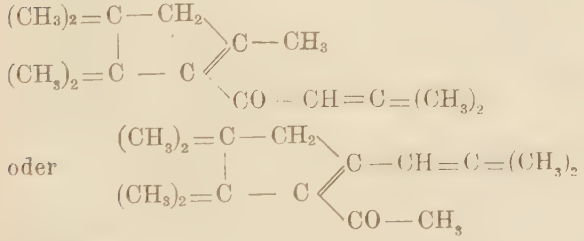
Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode von Raoult:

0,2017 g Substanz, gelöst in 30 g Benzol, erniedrigten den Gefrierpunkt des letzteren um 0,140°.

Berechnet für $C_{18}H_{28}O$:	Gefunden
260	240.

Eine Lösung von Desoxyphoron in Schwefelkohlenstoff oder Eisessig entfärbt hinzugetropftes Brom sofort unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure.

Körper $C_{15}H_{24}O$.



oder

1. Ann. 180,7 ff.

Das bei der Reduktion des Phorons neben dem festen Desoxyphoron entstandene Oel wird im Vacuum fraktioniert. Bei einem Druck von 9—10 mm siedet die erste Fraktion bei ca. 100°, sie besteht aus unverändertem Phoron. Die zweite Fraktion siedet bei 150—160°, als Rückstand bleiben noch erhebliche Quantitäten eines höher siedenden Produktes. Aus der zweiten Fraktion scheiden sich sofort weisse Krystalle ab, die bei 108/9° schmelzen, also aus Desoxyphoron bestehen. Nach öfter wiederholtem Fraktionieren, wobei noch jedes Mal geringe Mengen des festen Körpers auftreten, wird der Siedepunkt konstant und liegt nun bei einem Druck von 8—10 mm bei 137—139°. Die Verbindung, die nun rein ist, ist ein schwach gelblich gefärbtes Oel, das Brom ohne Bromwasserstoffentwicklung entfärbt. Wenn es längere Zeit mit Hydroxylamin im Einschlussrohr auf 100° erhitzt wird, liefert es ein öliges, stickstoffhaltiges Reaktionsprodukt, das sich beim Destillieren im Vacuum zu zersetzen scheint.

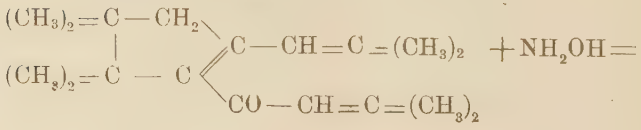
Analyse des bei 137—139° (8—10 mm) siedenden Oeles:

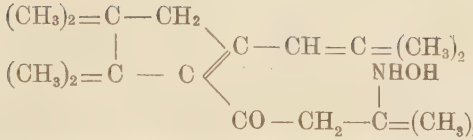
I. 0.2747 g Substanz ergaben 0,8245 g CO_2 und 0,2650 g H_2O.

II. 0,2355 g Substanz ergaben 0,7042 g CO_2 und 0,2278 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{24}O$:		Gefunden I	II
Prozente:	C	81,82	81,86	81,55
	H	10,91	10,72	10,75

Hydroxylaminderivat des Desoxyphorons.





10 g Desoxyphoron werden in 40 ccm Alkohol gelöst und mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von 3 g Hydroxylaminchlorhydrat und 2,5 g Aetzkali 3 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Die Flüssigkeit wird dann heiss in die fünffache Menge Wasser gegossen, die abgeschiedenen Krystalle abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt nach einmaligem Umkrystallisieren ca. 8 g.

Der Körper stellt eine voluminöse, fettglänzende Masse dar, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, mässig in Petrolaether. Er krystallisiert aus heissem Alkohol in kugelig angeordneten Nadeln. Ferner wird er aufgenommen von Säuren, nicht aber von Alkalien. Seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist in der Kälte gelbrot und wird beim Erwärmen schön dunkelrot. Mit Wasserdämpfen ist er nur wenig flüchtig, Fehlingsche Lösung wird durch ihn schon in schwacher Wärme reduziert. Schmelzpunkt 133/4°.

Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers:

I. 0,1793 g Substanz ergaben 0,4844 g CO_2 und 0,1736 g H_2O.

II. 0,2063 g Substanz ergaben 0,5548 g CO_2 und 0,1988 g H_2O.

III. 0,1589 g Substanz ergaben bei 28° und 756 mm Druck 7,0 ccm N.

	Berechnet für $C_{18}H_{31}NO_2$:		Gefunden		
			I	II	III
Prozente:	C	73,72	73,68	73,34	—
	H	10,58	10,76	10,71	—
	N	4,77	—	—	4,84.

Eine um 1 Molekül Wasser ärmere Verbindung konnte nicht erhalten werden, da bei längerem Erhitzen auf 100° schon teilweise Zersetzung eintritt.

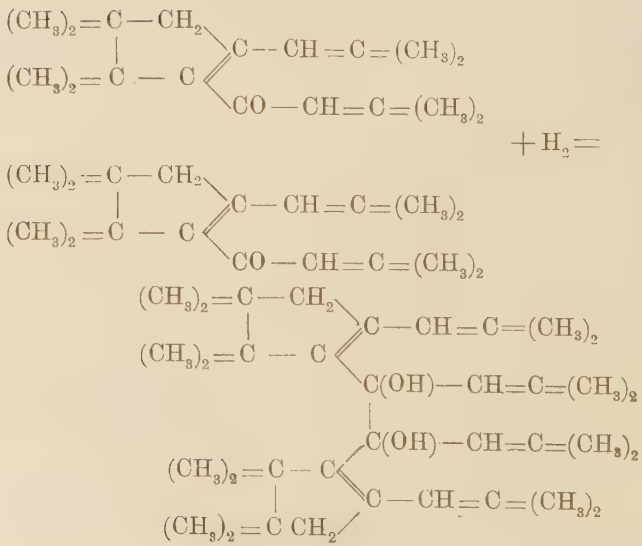
Wird der Körper mit rauchender Salzsäure oder 25%-iger Schwefelsäure mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht, so verharzt der grösste Teil, daneben entstehen geringe Mengen eines mit Wasserdampf flüchtigen, neutralen Oeles, dessen Siedepunkt roh als bei 130—140° (bei 6—8 mm Druck) liegend ermittelt wurde.

Analyse des bei 130—140° (6—8 mm) siedenden Oeles:

0,2412 g Substanz ergaben 0,7360 g CO_2
und 0,2394 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{28}O$:		Gefunden
Prozente:	C 83,08	83,22
	H 10,77	11,03

Desoxyphoronpinakon.



5 g Desoxyphoron werden in ungefähr 200 ccm Alkohol gelöst, zu der Lösung 10 g Zinkstaub und 60 ccm 25%ige Schwefelsäure hinzugefügt und das Ganze 5—6 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Dabei werden noch einige Male je 5 g Zinkstaub und die entsprechende Menge Schwefelsäure zugesetzt, während nötigenfalls durch Zugabe von Alkohol die Abscheidung des Körpers verhindert wird. Schliesslich wird der Zinkstaub abfiltriert und mehrmals mit Aether ausgekocht, das Filtrat wird mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt und ausgeaethert. Nach dem Abdampfen des Aethers von den vereinigten aetherischen Lösungen bleibt ein krystallinischer Körper zurück, der von einem Oel durchtränkt ist. Er wird von demselben durch Waschen mit Alkohol befreit und aus Benzol umkrystallisiert, woraus er sich in wirr durch einander gelagerten Nadeln abscheidet. Die Ausbeute beträgt etwa 60% des angewandten Desoxyphorons. Smp: 194/5°.

Der Körper ist verhältnismässig leicht löslich in heissem Benzol, mässig in Petrolaether, Ligroin und Aceton, sehr schwer in Alkohol. Von konzentrierter Schwefelsäure wird er mit dunkelroter Farbe aufgenommen, die besonders beim schwachen Erwärmen schön hervortritt. Selbst beim 20-stündigen Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Hydroxylamin tritt keine Oximbildung ein. Analyse des bei 100° getrockneten Körpers:

I. 0,1434 g Substanz ergaben 0,4342 g CO_2 und 0,1432 g H_2O.

II. 0,2152 g Substanz ergaben 0,6523 g CO_2 und 0,2153 g H_2O.

	Berechnet für $C_{36}H_{58}O_2$:	Gefunden I.	Gefunden II.
Prozente:	C 82,76	82,58	82,67
	H 11,11	11,09	11,12

Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode von Raoult:

0,1838 g Substanz, gelöst in 30 g Benzol, erniedrigten den Gefrierpunkt des letzteren um 0,05°.

Berechnet für $C_{36}H_{58}O_2$:	Gefunden
522	613.

Ich begnügte mich mit dieser Zahl, weil sie zur Genüge zeigt, dass dem Körper nicht die einfache Formel $C_{18}H_{29}O$ zukommt.

Das neben dem Pinakon bei der Reduktion des Desoxyphorons entstandene Oel wurde seiner alkoholischen Lösung durch Fällen mit Wasser und Ausaethern entzogen und im Vacuum über Bariumoxyd destilliert. Es siedete unter einem Druck von 9—10 mm bei 121/2° und erstarrte bei einigem Stehen zu strahlig verwachsenen Prismen, die im Kapillarrohr den Schmelzpunkt 22/23° zeigten.

Die Ausbeute betrug ca. 25 Prozent des Ausgangsproduktes.

Obgleich die Verbindung einen durchaus einheitlichen Charakter besass, lieferten die Analysen untereinander schwankende Werte, und ich sehe deswegen von der Aufstellung einer Formel ab. Wahrscheinlich liegt der dem Desoxyphoron entsprechende sekundäre Alkohol vor.

III. Benzylidenacetophenon.

Das zur Reduktion verwandte Benzylidenacetophenon wurde nach der Vorschrift von Claisen[1] dargestellt.

Ich erhielt so aus 100 g Acetophenon 150 g eines ziemlich reinen Produktes vom Schmelzpunkt: 56/57°.

1. Ber. 20,657.

1 . 2 . 4 . 5 - Tetraphenyl - 1 . 2 - dioxycyclohexamethylen.

$$\begin{matrix} C_6H_5-CH=CH-CO-C_6H_5 \\ C_6H_5-CH=CH-CO-C_6H_5 \end{matrix} + 2H_2 =$$

$$\begin{matrix} C_6H_5-CH-CH_2-C(OH)-C_6H_5 \\ | \qquad\qquad | \\ C_6H_5-CH-CH_2-C(OH)-C_6H_5. \end{matrix}$$

100 g Benzylidenacetophenon werden in der genügenden Menge (etwa 5 L.) Alkohol gelöst und in die Lösung unter beständigem Schütteln und zeitweiligem Kühlen 1750 g $2^1/_2{}^0/_0$iges Natriumamalgam eingetragen. Die Flüssigkeit wird durch fortwährenden Zusatz von $5\,^0/_0$iger Schwefelsäure schwach sauer gehalten. Nach Beendigung der Reaktion wird das Ganze filtriert, aus dem Filtrat der Alkohol zum grössten Teil abdestilliert, der Rest mit Wasser verdünnt und ausgeaethert; der abfiltrierte Niederschlag wird in Wasser gelöst und die Lösung ebenfalls ausgeaethert. Nach dem Verdampfen des Aethers aus den filtrierten Auszügen bleibt eine syrupähnliche Masse zurück, die nach eintägigem Stehen teilweise krystallinisch erstarrt ist. Durch Digerieren mit Alkohol werden die Krystalle von dem anhaftenden Oel getrennt und dann abgepresst. Die Ausbeute an dem so gewonnenen Rohprodukt beträgt 21 g. Zur Reinigung wird dasselbe zunächst mit wenig Aether digeriert; dabei geht die Hauptmenge in Lösung, während ein geringer Anteil ungelöst bleibt und abfiltriert wird. Der nach dem Verdampfen des aetherischen Filtrates zurückbleibende Körper wird mehrfach aus Xylol umkrystallisiert. Er stellt dann eine weisse Krystallmasse dar, leicht löslich in Aether, heissem Xylol und Amylalkohol, mässig in heissem Benzol, schwer in Alkohol und Eisessig. Er liefert weder ein Oxim noch ein Hydrazon. Schmelzpunkt: 210/11°.

Analyse des bei 110° getrockneten Körpers:

I. 0,1497 g Substanz ergaben 0,4685 g CO_2 und 0,0920 g H_2O.

II. 0,1521 g Substanz ergaben 0,4777 g CO_2 und 0,0918 g H_2O.

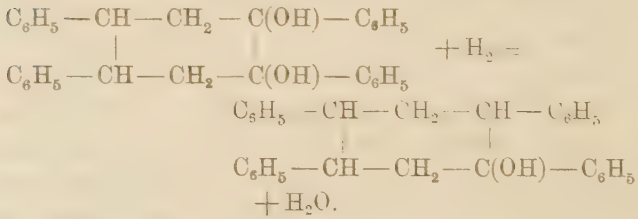
	Berechnet für $C_{30}H_{28}O_2$:	Gefunden I.	Gefunden II.
Prozente:	C 85,71	85,35	85,66
	H 6,67	6,83	6,71.

Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode von Raoult:

0,2240 g Substanz, gelöst in 30 g Benzol, erniedrigten den Gefrierpunkt des letzteren um 0,09°.

Berechnet für $C_{30}H_{28}O_2$:	Gefunden
420	415.

1. 2. 4. 5 — Tetraphenylmonoxycyclohexamethylen.



10 g Tetraphenyldioxyhexamethylen werden in Eisessig gelöst und mit 150 g rauchender Jodwasserstoffsäure 4 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser ausgefällt und nach dem Abfiltrieren zur Entfernung des Jods mit Sodalösung ausgekocht. Schliesslich wird es zur völligen Reinigung wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Weisse Krystallmasse, löslich in Alkohol, Benzol und Xylol. Schmelzpunkt: 181/2°.

Analyse des bei 100° getrockneten Körpers:

I. 0,2074 g Substanz ergaben 0,6758 g CO_2 und 0,1235 g H_2O.

II. 0,2162 g Substanz ergaben 0,7040 g CO_2 und 0,1323 g H_2O.

	Berechnet für $C_{30}H_{28}O$:	Gefunden I.	Gefunden II.
Prozente:	C 89,11	88,87	88,81
	H 6,93	6,62	6,80.

Wird der Reduktionsmasse roter Phosphor zugesetzt, so entsteht derselbe Körper in etwas besserer Ausbeute.

α, γ- Diphenyl-Normalpropylalkohol.

$C_6H_5 — CH_2 — CH_2 — CH(OH) — C_6H_5$.

Die, wie erwähnt, durch Waschen mit Alkohol von dem festen Tetraphenyldioxyhexamethylen getrennte ölige Verbindung wurde der alkoholischen Lösung durch Verdünnen mit Wasser und Ausaethern entzogen und fraktioniert. Ein Teil siedete unter einem Druck von 20 mm bei ca. 200—220°, der andere über 300°. Erstere Fraktion wurde noch einige Male bei gewöhnlichem Druck destilliert und ging schliesslich konstant ohne Zersetzung bei 330/2° über (unter Atmosphärendruck). Sie stellte ein stark lichtbrechendes, schwach gelblich gefärbtes Oel von unangenehmem Geruch dar, das beim Behandeln mit Hydroxylamin der Hauptsache nach unverändert blieb. Nach mehrmonatigem Stehen schieden sich aus dem Oel noch sehr kleine Mengen eines festen Körpers ab, der aus Benzylidenacetophenon bestand; letzteres konnte nicht völlig entfernt werden. Infolgedessen ist der Wert für das spezifische Gewicht, das bei 25°, verglichen mit Wasser von derselben Temperatur, 1,0584 betrug, nur mit Vorsicht aufzunehmen.

Analyse des bei 330/2° siedenden Oeles:

I. 0,2016 g Substanz ergaben 0,6290 g CO_2 und 0,1367 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{16}O$:	Gefunden
Prozente:	C 84,91	85,09
	H 7,55	7,54

Diketon $C_{30}H_{26}O_2$. (?)

$$C_6H_5-CH=CH-CO-C_6H_5$$
$$+H_2=$$
$$C_6H_5-CH=CH-CO-C_6H_5$$

$$C_6H_5-CH-CH_2-CO-C_6H_5$$
$$|$$
$$C_6H_5-CH-CH_2-CO-C_6H_5.$$

Nach der Vorschrift von Schneidewind[1] werden 10 g Benzylidenacetophenon reduziert. Das in Aether schwer lösliche Produkt wird abfiltriert und aus Xyol umkrystallisiert; es scheidet sich daraus in feinen Nädelchen ab. Dieselben sind fast unlöslich in Aether und Alkohol, sehr schwer löslich in Aceton und Petrolaether, mässig in Benzol und Eisessig, ziemlich leicht in Xylol. Der Körper sintert bei 267° und schmilzt bei 270°.

Analyse des bei 145° getrockneten Körpers:

I. 0,2205 g Substanz ergaben 0,6948 g CO_2 und 0,1234 g H_2O.

II. 0,1369 g Substanz ergaben 0,4316 g CO_2 und 0,0773 g H_2O.

	Berechnet für $C_{30}H_{26}O_2$:	Gefunden I.	Gefunden II.
Prozente:	C 86,12	85,94	85,98
	H 6,22	6,22	6,28.

1. Ber. 21,1325.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im ersten chemischen Laboratorium der Universität Berlin Anfang Mai 1896 begonnen und Anfang März 1897 zu Ende geführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Fischer für sein Wohlwollen und das Interesse zu danken, das er dieser Arbeit schenkte.

Vor allem aber ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Privatdozenten Dr. C. Harries für die unausgesetzte Aufmerksamkeit, die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, durch welche er dem Fortgange meiner Arbeit dienlich war, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Thesen.

I.

Für die Chloride des Eisens und Aluminiums ist die doppelte Molekularformel Fe_2Cl_6 bezw. Al_2Cl_6 anzunehmen.

II.

Nach dem heutigen Stand der chemischen Wissenschaft bedarf das periodische System einer Modifikation.

III.

Die Nitrosophenole sind als Chinonmonoxime aufzufassen.

Vita.

Natus sum, Friedrich Franz Gottfried Hübner, Misburgii in vico apud Hannoveram sito, anno h. s. LXXVI. die mensis Februarii XVIII. patre Friderico, quem ante decem annos morte mihi ereptum valde lugeo, matre Johanna, e gente Dallistadt, quam vivam magnopere veneror. Fidei addictus sum evangelicae.

Primis litterarum elementis imbutus gymnasium Crucenacense frequentavi ab anno h. s. LXXXV usque ad annum XCIV. Vere huius anni testimonium maturitatis adeptus per sex semestria Berolinae rebus chemicis, physicis, mineralogicis, philosophicis operam dedi.

Docuerunt me viri illustrissimi: Blasius, E. Fischer, Fock, Gabriel, C. Klein, Paulsen, Pinner, Pringsheim, Rimbach, W. Traube, Van't Hoff, Warburg, Will.

Exercitationibus interfui virorum praeclarissimorum: Blasius, E. Fischer, C. Klein, Warburg.

Quibus omnibus viris, optime de me meritis, gratias habeo semperque habebo quam maximas.